

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

第2608096号

(45)【発行日】

平成9年(1997)5月7日

(43)【公開日】

平成1年(1989)10月24日

Filing

(24)【登録日】

平成9年(1997)2月13日

(21)【出願番号】

特願昭63-96516

(22)【出願日】

昭和63年(1988)4月18日

Public Availability

(45)【発行日】

平成9年(1997)5月7日

(43)【公開日】

平成1年(1989)10月24日

Technical

(54)【発明の名称】

写真用支持体

(51)【国際特許分類第6版】

G03C 1/775

【FI】

G03C 1/775

【請求項の数】

7

【全頁数】

9

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

second 608096*

(45) [Issue Date]

1997 (1997) May 7*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1989 (1989) October 24*

(24) [Registration Date]

1997 (1997) February 13*

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Sho 63- 96516

(22) [Application Date]

1988 (1988) April 18*

(45) [Issue Date]

1997 (1997) May 7*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1989 (1989) October 24*

(54) [Title of Invention]

PHOTOGRAPHY SUPPORT

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G03C1/775

[FI]

G03C1/775

[Number of Claims]

7

[Number of Pages in Document]

9

(56)【参考文献】

【文献】

特開 昭56-14235(JP, A)

【文献】

特開 昭59-15598(JP, A)

【文献】

特開 昭60-158436(JP, A)

(65)【公開番号】

特開平1-266537

Parties**Assignees**

(73)【特許権者】

【識別番号】

999999999

【氏名又は名称】

三菱製紙株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

野田 徹

【住所又は居所】

東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

芦田 哲也

【住所又は居所】

東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

【審査官】

河原 英雄

Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(56) [Cited Documents(s)]

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 56- 14235 (JP,A)

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 59- 15598 (JP,A)

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 60- 158436 (JP,A)

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 266537

(73) [Patent Rights Holder]

[Identification Number]

999999999

[Name]

MITSUBISHI PAPER MILLS LTD. (DB 69-054-4192)

[Address]

Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 3-4-2

(72) [Inventor]

[Name]

Noda *

[Address]

Tokyo Katsushika-ku *gold *1-4-1 Mitsubishi Paper Mills Ltd. (DB 69-054-4192) Central Research Laboratory *

(72) [Inventor]

[Name]

Ashida Tetsuya

[Address]

Tokyo Katsushika-ku *gold *1-4-1 Mitsubishi Paper Mills Ltd. (DB 69-054-4192) Central Research Laboratory *

[Examiner]

Kawahara Hideo

(57) [Claim (s)]

[Claim 1]

サイズ剤を含む紙を基質とし、その両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆した写真用支持体において、該紙に(A)無機帯電防止剤、(B)水溶性ポリマー及び(C)ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸系蛍光剤をタブないしは含浸によって含有せしめ、かつ、無機帯電防止剤の含有量が $0.35\sim 6\text{g/m}^2$ であることを特徴とする写真用支持体。

【請求項 2】

ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸系蛍光剤がタブないしは含浸と内添によって紙中に含有せしめられたことを特徴とする請求項 1 記載の写真用支持体。

【請求項 3】

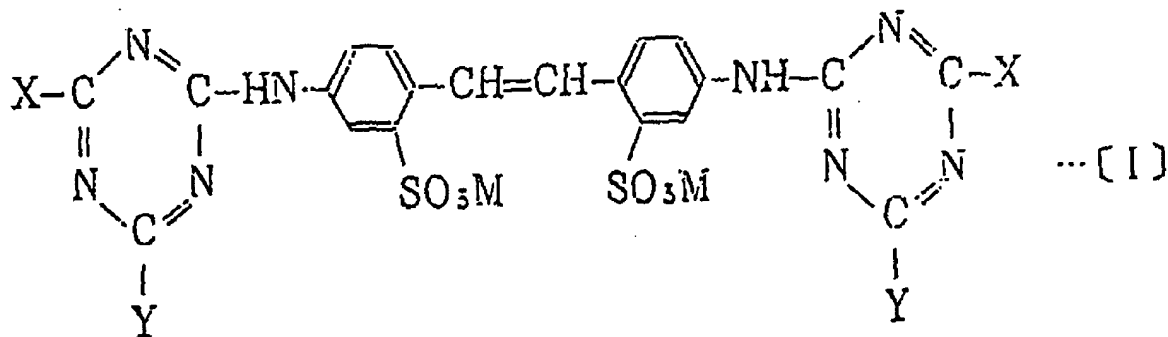
無機帯電防止剤がアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であることを特徴とする請求項 1 記載の写真用支持体。

【請求項 4】

水溶性ポリマーが澱粉系又はポリビニルアルコール系ポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の写真用支持体。

【請求項 5】

蛍光剤が下式 [I] で示されるものであることを特徴とする請求項 1 記載の写真用支持体。



[式中、X、Y は置換又は無置換のそれぞれアニリノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキルアミノ基又はアルカノールアミノ基であり、X、Y の少なくとも 1 つは置換又は無置換のそれぞれアルキルアミノ基又はアルカノールアミノ基である。]

【請求項 6】

フィルム形成能ある樹脂がポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の写真用支

paper which includes sizing is designated as substrate, the both surfaces in photography support which sheath is done with resin which is the film forming ability, in said paper (A) inorganic antistatic agent, (B) water soluble polymer and (C) bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent tab or containing in impregnation, at same time, the photography support, which designates that content of inorganic antistatic agent is $0.35 - 6 \text{ g/m}^2$ as feature

[Claim 2]

bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent tab or photography support, which is stated in the Claim 1 which designates that with impregnation and internal addition it contains in paper as feature

[Claim 3]

photography support, which is stated in Claim 1 which designates that inorganic antistatic agent is alkali metal salt or alkaline earth metal salt as feature

[Claim 4]

photography support, which is stated in Claim 1 which designates that water soluble polymer is starch-based or polyvinyl alcohol type polymer as feature

[Claim 5]

photography support, which is stated in Claim 1 which designates that it is something where fluorescent agent is shown with formula below [I] as feature

[In Formula, as for X, Y with substituted or unsubstituted respective anilino group, alkoxy group, phenoxy group, alkyl amino group or the alkanol amino group, as for at least one of X, Y it is a substituted or unsubstituted respective alkyl amino group or a alkanol amino group.]

[Claim 6]

photography support, which is stated in Claim 1 which designates that resin which is film forming ability is

持体。

【請求項 7】

ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂である請求項 6 記載の写真用支持体。

Specification

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は紙を基質として(以下基質たる紙を原紙と呼称する)その両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆した写真用支持体に関するものであり、更に詳しくは支持体端部の裁断面の現像処理液(以下現像液と記す)によるエッジ汚れを防止した写真用支持体に関するものである。

実施例 1

の原紙の内添配合及びタブサイズ配合 No.オの蛍光剤[III]の代りに蛍光剤[II]~[XI]を用いる以外は実施例 1 と同様に実施した。

その結果、蛍光剤[IV]~[IX]を用いた試料のエッジ汚れは 8~9 点、蛍光剤[II]、[X]~[XI]を用いた試料のエッジ汚れは 6~7 点であった。

この事から蛍光剤としては、本文明細書に記載の一般式[III]~[IX]で示されるものが、エッジ汚れの防止には特に有効である事がわかる。

実施例 1

の原紙の内添配合の代りに、下記配合を用いる以外は実施例 1 と同様に実施し、実施例 1 と同様の結果を得た。

(配合中の数量は重量部を表わす。)

パルプ											100
pulp											100
青色染料											0.00005
blue dye											0.00005
(蛍光剤[V])											0.15)

polyolefin resin as feature

[Claim 7]

photography support . which is stated in Claim 6 where polyolefin resin is polyethylene resin

[Description of the Invention]

[Field of Industrial Application]

As for this invention (Below substrate barrel paper is named stock) both surfaces being something regarding photography support which sheath is done with resin which is film forming ability with the paper as substrate , furthermore details are something regarding the photography support which prevents edge soiling with development liquid (Below developer you inscribe.) of cut surface of carrier end .

Working Example 1

fluorescent agent [II] - other than using {XI} , it executed in same way as Working Example 1 in internal addition combination of stock and place of fluorescent agent [III] of tab size combination No. [o] .

As a result, fluorescent agent [IV] - as for edge soiling of specimen which uses {IX} 8 - 9 points, fluorescent agent [II] , {X} - as for edge soiling of specimen which uses {XI} they were 6 - 7 points.

As fluorescent agent from this thing, General Formula which is stated in main text specification [III] - those which are shown with [IX] , especially being effective to prevention of edge soiling you understand.

Working Example 1

Other than using below-mentioned combination in place of internal addition combination of stock , it executed in same way as Working Example 1 , itacquired result which is similar to Working Example 1.

(numerical amount which is in midst of combining displays parts by weight .)

<div><seq>fluorescent agent [V] </seq></div>											0.15)
<div>カチオン代澱粉(注6)</div> <div></div> <div>cation generation starch (Note 6)</div>											3.0
<div></div> <div>脂肪酸石ケン</div> <div></div> <div>aliphatic acid soap</div>											1.0
<div></div> <div>硫酸バン土</div> <div></div> <div>aluminum sulfate</div>											1.0
<div>ポリアミンポリアミ</div> <div></div> <div>[poriaminporiami]</div>	<div>ドエピクロルヒドリン樹脂 0.4</div> <div></div> <div>[doepikuroruhidorin] resin 0.4</div>										
<div>(注6) 王子ナショナル(株)製、CatoF</div> <div></div> <div>(Note 6) Oji National Co., Ltd. (DB 69-078-0051) Ltd. make, CatoF</div>											
<div>〔実施例4〕</div> <div></div> <div>{Working Example 4 }</div>											

合を用いる以外は実施例 2 と同様に実施し、実施例 2 と同様の結果を得た。

〔発明の効果〕

本発明により、原紙の両面が樹脂被覆された写真用支持体端部の裁断面の現像処理後のエッジ汚れが大きく改善され、それ故エッジ汚れの防止された優れた写真材料を提供できる。

〔従来技術〕

最近、フィルム感光材料を除く写真用支持体としては、高いサイズ性を付与した原紙の両面をフィルム形成能ある樹脂、特にポリエチレン樹脂で被覆した防水支持体が主流となっている。

その理由は、樹脂被覆した防水支持体が感光材料、特にカラー印画紙の現像処理の自動化、迅速化の要請に合致するためである。

しかしながら、特公昭 47-26961 号に記載の脂肪酸石けんタイプのサイズ剤や特開昭 51-132822 号に記載のアルキルケテンダイマー等のサイズ

Other than using combination, it executed in same way as the Working Example 2 , it acquired result which is similar to Working Example 2 .

〔Effects of the Invention 〕

By this invention , both surfaces of stock can be improved edge soiling after development of cut surface of photography support end which resin coating is done largely, therefore edge soiling was prevented can offer photographic material which is superior.

〔Prior Art 〕

Recently, both surfaces of stock which grants high size characteristic as photography support which excludes film photosensitive material , waterproofing carrier which sheath is done has become mainstream with resin , especially polyethylene resin which is film forming ability .

Reason, is because waterproofing carrier which resin coating is done it coincides to automation of development of photosensitive material , especially color printing paper and therequest of acceleration .

But, as photography support using resin-coated paper which uses stock which contains sizing of aliphatic acid soap type which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho

剤を含有させた原紙を使用した樹脂被覆紙を写真用支持体として用いても、支持体端部の裁断面からの現像液の浸透はかなり抑制されるものの、支持体端部の裁断面のエッジ汚れは未だ不十分なものであった。

その理由として、この現像処理後の支持体端部の裁断面のエッジ汚れは、支持体端部への現像液の浸透、処理液中に存在する現像主薬酸化物の附着、写真感光材料中から拡散する色素類の附着等被動的な染料であるためであり、単に支持体端部の裁断面からの現像液の浸透を抑制するだけでは裁断面のエッジ汚れは解決されないと判断された。

[発明が解決しようとする問題点]

従って、本発明の目的は、原紙の両面が樹脂被覆された写真用支持体端部の裁断面の現像処理後のエッジ汚れを防止する事である。

[問題点を解決するための手段および作用]

本発明者らが、前述の問題点を解決するために鋭意研究の結果、サイズ剤を含む原紙の両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆した写真用支持体において、原紙に無機帯電防止剤を $0.35\sim6\text{g/m}^2$ 含有させ、更に、水溶性ポリマー及びビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸系蛍光剤をタブ又は含浸によって含有せしめることにより、本発明の目的が達成されることを見出した。

本発明の効果はサイズ剤を含む原紙に、特定料の無機帯電防止剤、水溶性ポリマーおよびビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸系蛍光剤を含む混合物を、例えば水溶性組織物ないしは水溶液としてタブないしは含浸によって含有せしめることにより得られるものである。

本発明の効果は、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸系蛍光剤をパルプ紙料に内添し、かつタブないしは含浸によって原紙に含有せしめることによりよりいっそう顕著に得られる。

本発明の実施に用いられる無機帯電防止剤としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、コロイド状金属酸化物等各種のものが包含されるが、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、硫酸ソーダ等のアルカリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩が支持体端部の裁断面の現像処理後のエッ

47-26961 number and the alkyl ketene dimer or other sizing which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 51-132822 number, as for permeation of the developer from cut surface of carrier end although it is controled quite, the edge soiling of cut surface of carrier end still insufficient ones.

As reason, as for edge soiling of cut surface of carrier end after this development, because a suffering combination dye from in the deposition, photographic photosensitive material of main developing agent oxide which exists in treatment solution such as permeation of the developer to carrier end and deposition of dyes which scattering is done it is, being Simply, if only permeation of developer from cut surface of carrier end is controled, as for edge soiling of cut surface it was judged that it is not solved.

{Problem That Invention Seeks to Solve }

Therefore, as for objective of this invention, both surfaces of stock is to prevent edge soiling after development of cut surface of photography support end which resin coating is done.

{Means to Solve the Problems and action }

these inventors, $0.35 - 6 \text{ g/m}^2$ containing inorganic antistatic agent in stock in order to solve aforementioned problem result of diligent research, both surfaces of stock which includes sizing in photography support which sheath is done with resin which is film-forming ability, furthermore, water soluble polymer and the bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent in containing in tab or impregnation depending, Fact that objective of this invention is achieved was discovered.

Effect of this invention in stock which includes sizing, inorganic antistatic agent, water soluble polymer of specific charge and blend which includes bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent, for example water solubility composition or tab or is something which is acquired by containing in impregnation as aqueous solution.

bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent internal addition it does effect of this invention, in pulp pulp stock, at same time tab or it is acquired to remarkable to in impregnation containing in stock at times more.

Various ones such as alkali metal salt, alkaline earth metal salt, colloidal metal oxide are included as inorganic antistatic agent which is used for execution of this invention, but it is used profitably because the sodium chloride, potassium chloride, lithium chloride, sodium sulfate or other alkali metal salt, calcium chloride, barium chloride or other alkaline earth metal salt prevents edge soiling after

チ汚れを防止するのに有利に用いられる。

無機帯電防止剤の原紙へのタブないしは含浸による含有量としては、 $0.35\text{g/m}^2 \sim 6\text{g/m}^2$ の範囲であるが、特に $0.5\text{g/m}^2 \sim 2.5\text{g/m}^2$ の範囲が好ましい。

本発明の実施に用いられる水溶性ポリマーとしては、澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルロース系ポリマー等各種のものが包含されるが、澱粉系ポリマー及びポリビニルアルコール系ポリマーが支持体端部の裁断面の現像処理後のエッチ汚れを防止するのに有利に用いられる。

これらの水溶性ポリマーの原紙へのタブないしは含浸による含有量としては、 $0.2\text{g/m}^2 \sim 3.5\text{g/m}^2$ の範囲が好ましく、特に $0.4\text{g/m}^2 \sim 2.0\text{g/m}^2$ の範囲が好ましい。

本発明の実施に有利に用いられる澱粉系ポリマーとしては、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉などの天然澱粉、酸化澱粉、リン酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉などの澱粉誘導体をあげることができるが、特に酸化澱粉とリン酸エステル化澱粉が好ましい。

本発明の実施に有利に用いられる酸化澱粉としては、澱粉を種々の酸化剤で処理してその物理的並びに化学的性質を多少変化させたものであって、一般に次亜塩素酸塩あるいは過流酸塩を酸化剤として、湿式方あるいは乾式法によって種々の酸化条件で製造されるものである。

本発明に特に好ましく用いられる酸化澱粉としては、酸化澱粉の 10 重量%糊液の温度 95°C で 30 分間 300rpm で攪拌糊化した後、糊液を 50°C に冷却し、ブルックフィールド型粘度計 60rpm で測定した粘度が数センチポイズ乃至 50 センチポイズのものである。

それらの市販品としては、日本食品化工(株)製 MS-#3400、MS-#3600、MS-#3800、王子ナショナル(株)製王子エース A などがある。

また、本発明の実施に有利に用いられるリン酸エステル化澱粉としては、澱粉を種々のリン酸あるいはリン酸塩で処理して、澱粉を通常置換度 0.2 以下にリン酸エステル化したものであって、リン酸あるいはリン酸塩として、オルトリン酸、リン酸水素塩、リン酸塩、メタリン酸、メタリン酸塩、ポリメタリン酸塩、ピロリン酸、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩などを用いて、湿式法あるいは乾式法によって種々の条件(例えば、pH、加

development of cut surface of the carrier end .

tab to stock of inorganic antistatic agent or it is a range of $0.35\text{ g/m}^2 \sim 6\text{g/m}^2$ inimpregnation as content ,, but range of especially $0.5\text{ g/m}^2 \sim 2.5\text{g/m}^2$ isdesirable.

Various ones such as starch-based polymer , polyvinyl alcohol type polymer , gelatin type polymer , polyacrylamide polymer , cellulose polymer are included as water soluble polymer whichis used for execution of this invention ,, but it is used profitablybecause starch-based polymer and polyvinyl alcohol type polymer prevent edge soiling after the development of cut surface of carrier end .

tab to stock of these water soluble polymer or range of $0.2\text{ g/m}^2 \sim 3.5\text{g/m}^2$ isdesirable in impregnation as content , range of especially $0.4\text{ g/m}^2 \sim 2.0\text{g/m}^2$ is desirable.

It is possible to increase wheat starch , corn starch or other natural starch , oxidized starch , phosphate-esterified starch , hydroxyethylated starch or other starch derivative , as starch-based polymer which is used forexecution of this invention profitably, but especially oxidized starch and phosphate-esterified starch are desirable.

Treating starch with various oxidant as oxidized starch which is used for theexecution of this invention profitably, physical and chemical property beingsomething which changes more or less, generally it is something whichwith wet type one or dry method is produced with various oxidation condition with hypochlorite or excess flow acid salt as oxidant .

viscosity which with temperature 95°C of 10 weight %glue of oxidized starch with 30 min 300rpm agitation conversion to paste after doing, cooled glue in 50°C as the oxidized starch which especially is used for this invention desirably, measured with Brookfield type viscometer 60rpm is something of several centipoise to 50centipoise .

As those commercial product , Nihon Shokuhin Kako Co. Ltd. (DB 69-056-8654) make there is a MS -#3400, MS -#3600, MS -#3800, Oji National Co., Ltd. (DB 69-078-0051) Ltd. make Oji Ace A etc.

In addition, treating starch with various phosphoric acid or phosphate as the phosphate-esterified starch which is used for execution of this invention profitably, beingsomething which usually phosphate esterification does starch in degree of substitution 0.2 or less , it canuse those which with wet method or dry method are produced with the various condition (Such as for example pH , heating temperature , heating time) as phosphoric acid or phosphate , making use of ortho-phosphoric acid , hydrogen phosphate salt ,

熱温度、加熱時間など)によって製造されるものが有利に用いられる。

本発明に特に好ましく用いられるリン酸エステル化澱粉としては、エステル化澱粉の20重量%糊液の温度95 deg Cで20分間糊化後、糊液を50 deg Cに冷却し、ブルックフィールド型粘度計60rpmで測定した粘度が数センチポイズ乃至500センチポイズのものである。

それらの市販品としては、日本食品化工(株)製のMS-#4400、MS-#4600、MS-#4800などがある。

本発明の実施に有利に用いられるポリビニルアルコール計ポリマーとしては、ケン化度80%以上の無変性ポリビニルアルコール、カチオン性構造単位、例えばアミノ窒素、4級アンモニウム窒素を含む構造単位を有する、いわゆるカチオン性ポリビニルアルコール、マレイン酸、イタコン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸を重合成分として有する、いわゆるカルボキシル変性ポリビニルアルコール、アルキルビニルエーテルを重合成分として有するポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコール等をあげることができるが、特に無変性ポリビニルアルコールとカルボキシル変性ポリビニルアルコールが好ましい。

本発明の実施に有利に用いられるカルボキシル変性ポリビニルアルコールとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステルとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸、エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等のエチレン系不飽和カルボン酸またはエチレン系不飽和カルボン酸エステルの共重合のケン化によって製造される。

また、マレイン酸などの二塩基酸もしくは無水物によるエステル化、モノクロル酢酸などのハロゲンアルキルカルボン酸によるカルボキシルアルキル化、アクリル酸などのエチレン系不飽和カルボン酸のグラフト化などポリビニルアルコールの変性によって製造される。

酢酸ビニルとマレイン酸またはイタコン酸の共重合物をケン化して得られるカルボキシル変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

また、本発明に特に好ましく用いられるカルボキシル変性ポリビニルアルコールとしては、ケン化度80%以上、カルボキシル含有量1~20モル%、5重量%濃度の水溶液の粘度5~100センチポイズ、重合度1000~3000、特に好ましくは1600~1800のものである。

phosphate, metaphosphoric acid, metaphosphate, poly metaphosphate, pyrophosphoric acid, pyrophosphate, polyphosphoric acid salt etc, profitably.

viscosity which with temperature 95deg C of 20 weight %glue of esterified starch 20 min conversion to paste later, cooled glue in 50 deg C as phosphate-esterified starch which especially is used for this invention desirably, measured with degree of Brookfield type cement total 60 rpm is something of several centipoise to 500 centipoise.

As those commercial product, Nihon Shokuhin Kako Co. Ltd. (DB 69-056-8654) make there is a MS -#4400, MS -#4600, MS -#4800 etc.

It possesses structural unit which includes unmodified polyvinyl alcohol, cation structural unit, for example amino nitrogen, quaternary ammonium nitrogen of degree of saponification 80% or more as the polyvinyl alcohol meter polymer which is used for execution of this invention profitably, it can list polyvinyl alcohol or other modified polyvinyl alcohol etc which possesses so-called cationic polyvinyl alcohol, maleic acid, itaconic acid or other ethylene type unsaturated carboxylic acid possesses so-called carboxyl-modified polyvinyl alcohol, alkyl vinyl ether as polymerizing ingredient, as polymerizing ingredient, but especially unmodified polyvinyl alcohol and carboxyl-modified polyvinyl alcohol are desirable.

vinyl acetate, vinyl propionate or other vinyl ester and it is produced acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid acrylic acid, ester, methacrylic acid ester, maleic acid ester or other ethylene type unsaturated carboxylic acid or ethylene type unsaturated carboxylic acid ester with saponification of copolymerization as carboxyl-modified polyvinyl alcohol which is used for execution of the this invention profitably.

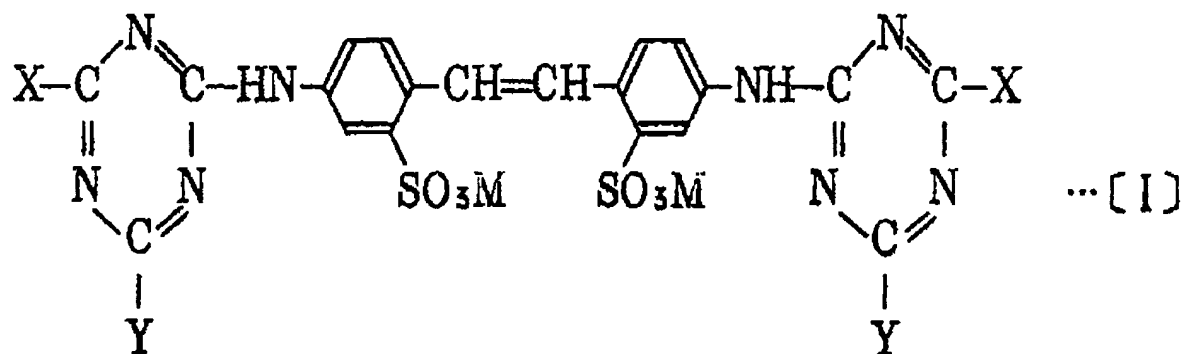
In addition, such as maleic acid or other dibasic acid or with anhydride it is produced with the esterification, monochloroacetic acid or other halogeno alkyl carboxylic acid grafting of carboxyalkylation, acrylic acid or other ethylene type unsaturated carboxylic acid modified of polyvinyl alcohol by.

vinyl acetate and saponification doing maleic acid or itaconic acid, copolymer the carboxyl-modified polyvinyl alcohol which is acquired especially is desirable.

In addition, it is something of viscosity 5~100 centipoise, degree of polymerization 1000~3000, particularly preferably 1600~1800 of aqueous solution of degree of saponification 80% or more, carboxyl content 1~20 mole %, 5 weight % concentration as carboxyl-modified polyvinyl alcohol which especially is desirably used for this invention.

本発明の実施に有利に用いられるポリビニルアルコール系ポリマーの具体例としては、日本合成化学(株)製ゴーセノール NH-26、NH-18、N-300、NM-14、NL-05、AH-26、AH-17、A-300、C-500、GH-23、GH-17、GL-03、GM-14、KH-20、KM-11、KL-05、KP-06、T-330、T-350、T-330H、P-7000 等の N 型、A 型、G 型、K 型、T シリーズ、P シリーズのポリビニルアルコール、またクラレ(株)製の 100 番シリーズ、200 番シリーズ、400 番シリーズ、E 型、K 型、C 型等のポリビニルアルコールがあげられる。

本発明の実施に用いられるビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジルスルホン酸系蛍光剤としては、下式[I]で示される構造のものが、支持体端部の裁断面のエッジ汚れを防止するのに特に好ましい。



[式中、X、Yは置換または無置換のそれぞれアニノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキルアミノ基またはアルカノールアミノ基であり、X、Yの少なくとも1つは置換または無置換のそれぞれアルキルアミノ基またはアルカノールアミノ基である。]

本発明の実施に用いられるビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジルスルホン酸系蛍光剤の具体例としては、下式で示されるものをあげることができる。

また、それらの中では一般式[I]に該当する蛍光剤[III]~[IX]が特に好ましい。

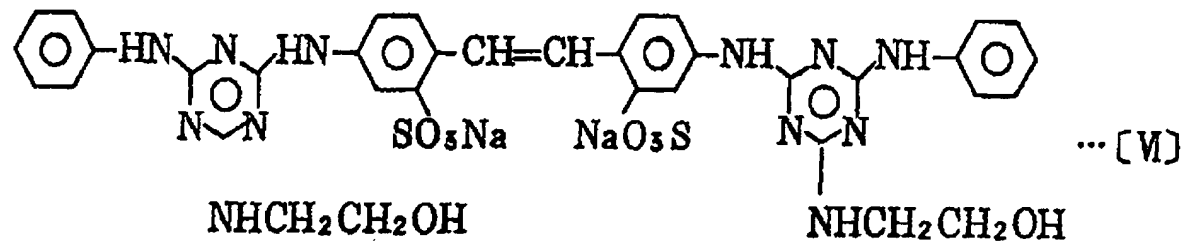
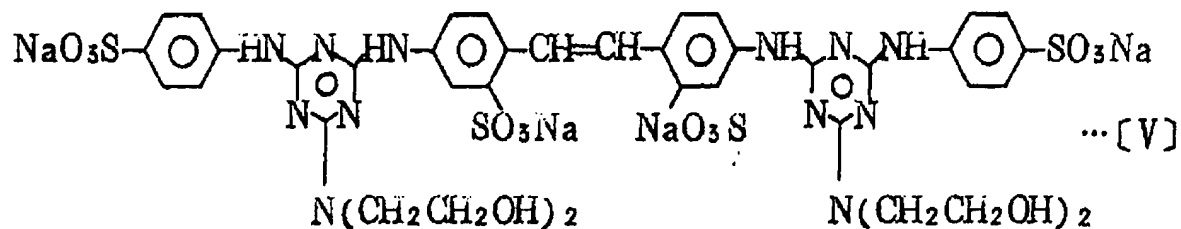
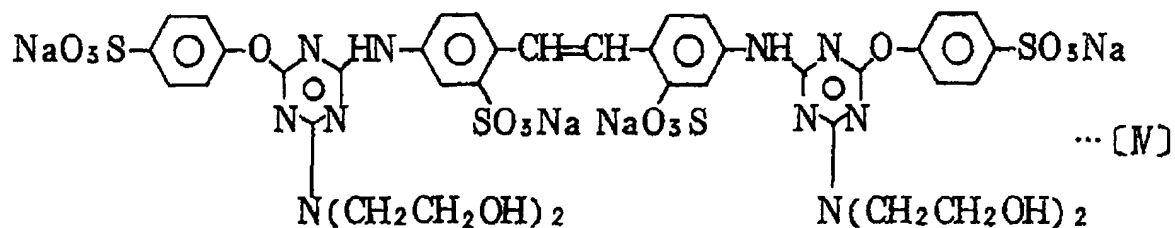
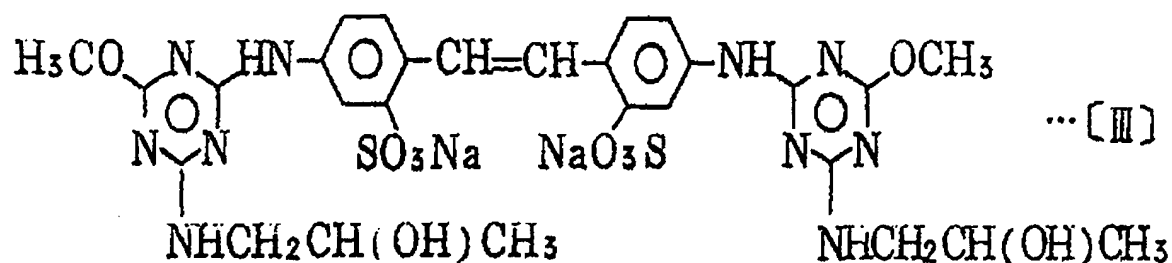
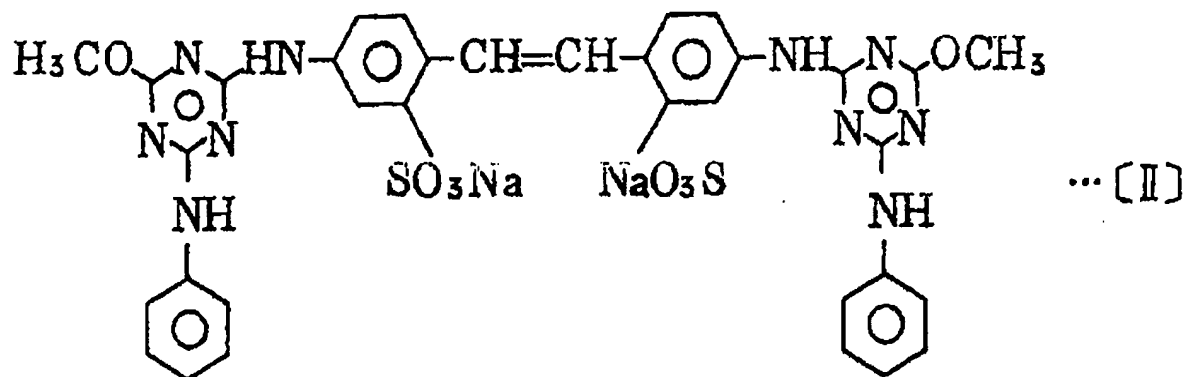
Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-057-5964) make polyvinyl alcohol, and Kuraray Co. Ltd. of Gohsenol NH-26, NH-18, N-300, NM-14, NL-05, AH-26, AH-17, A-300, C-500, GH-23, GH-17, GL-03, GM-14, KH-20, KM-11, KL-05, KP-06, T-330, T-350, T-330H, P-7000 or other n-type, A type, G type, type K, Tseries, Pseries (DB 69-053-6750) make 100th series, 200 turn series, No.400 series, E type, it can increase type K, ' shape or other polyvinyl alcohol as embodiment of the polyvinyl alcohol type polymer which is used for execution of this invention profitably.

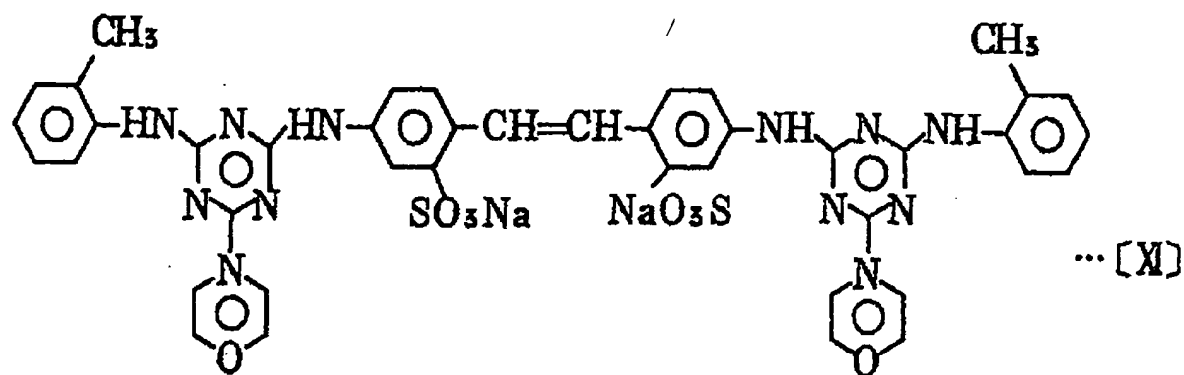
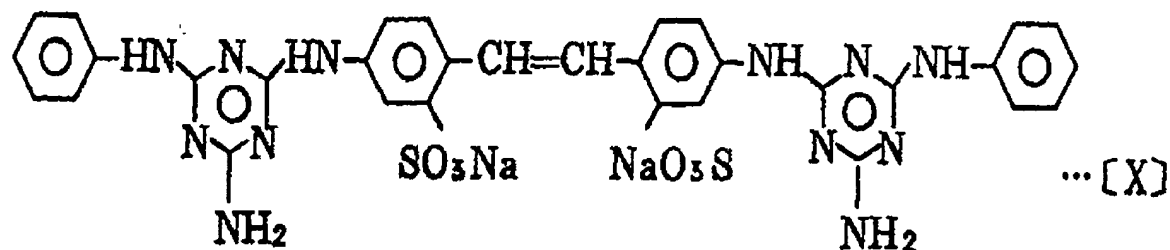
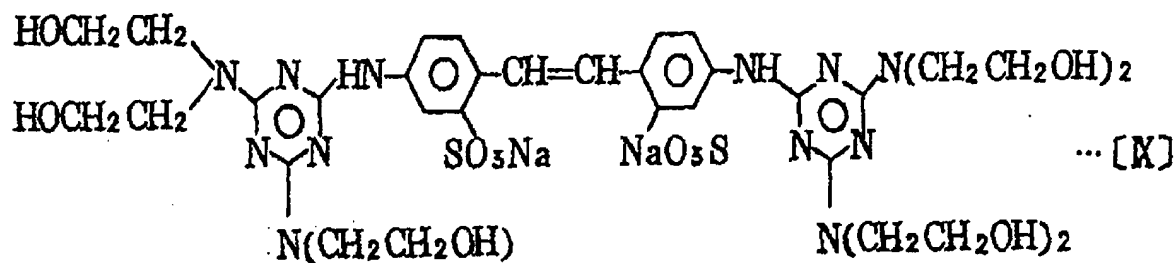
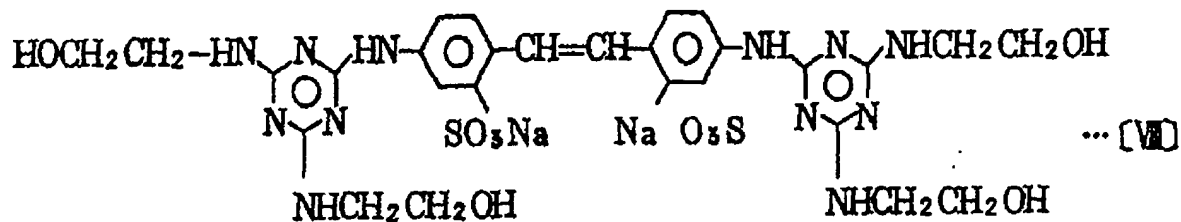
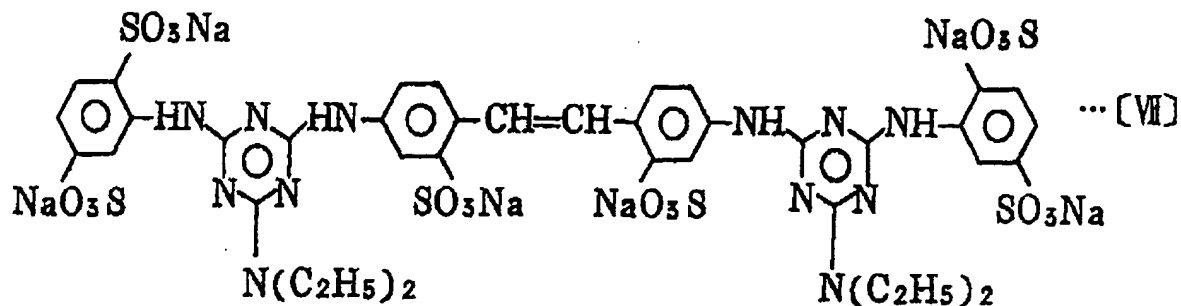
Those of structure which is shown with formula below [I] as bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent which is used for execution of this invention, especially are desirable in order to prevent edge soiling of cut surface of carrier end.

{In Formula, as for X, Y with substituted or unsubstituted respective anilino group, alkoxy group, phenoxy group, alkyl amino group or the alkanol amino group, as for at least one of X, Y it is a substituted or unsubstituted respective alkyl amino group or a alkanol amino group. }

It is possible to increase those which are shown with formula below as the embodiment of bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent which is used for execution of this invention.

In addition, among those fluorescent agent which corresponds to General Formula [I][III] - {IX} especially is desirable.





これらの蛍光増白剤は適当な溶媒、例えば水、

As for these fluorescent whitener melting in suitable solvent ,

メタノール、エタノール、アセトン、ジオキサンなどに溶解して、タブサイズ液、紙料スラリーに添加するのが好ましい。

また、水性の乳化物として添加することもできる。

本発明の実施に用いられるパルプとしては、天然パルプが主に用いられるが、必要に応じて天然パルプ以外の合成パルプ、合成繊維を用いてもよい。

天然パルプは塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素漂白の通常の漂白処理並びにアルカリ抽出もしくはアルカリ処理および必要に応じて過酸化水素、酸素などによる酸化漂白処理など、およびそれらの組み合わせ処理を施した針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプが有利に用いられ、また、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなど各種のものを用いることができる。

本発明の実施に用いられる原紙中には、本発明の目的を顕著に得るために添加されるビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジルスルホン酸系蛍光剤の他に、紙スラリー調整時に各種のサイズ剤、高分子化合物、添加物を含有せしめることができる。

本発明の実施に用いられる原紙に有利に含有せしめられるサイズ剤としては、脂肪酸金属塩あるいは/及び脂肪酸、アルキルケテンダイマー、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物、特開昭 54-147211 号に記載のエポキシ化高級脂肪酸アミド、特開昭 56-109343 号に記載の有機フルオロ化合物があげられる。

本発明の実施に用いられる原紙に有利に含有せしめられるサイズ剤としては、塩化アルミニウム、硫酸バン土、ポリ塩化アルミニウム等の水溶性アルミニウム塩でパルプに定着される態様での脂肪酸金属塩あるいは/および脂肪酸、水溶性アルミニウム塩を用いるか、あるいは用いないでパルプに定着される態様でのアルキルケテンダイマーあるいはアルキルケテンダイマーとエポキシ化高級脂肪酸アミドとの組み合わせサイズ剤などをあげることができる。

脂肪酸金属塩あるいは/および脂肪酸としては、その炭素数が 12~22 のものが好ましく、その添加量は対パルプの絶乾重量当り 0.5~4.0 重量%の範囲が好ましい。

また、必要に応じて添加される水溶性アルミニウム塩の添加量はサイズ剤に対して固形重量基準で 1/20~4/1 の範囲が、特に 1/10~1/1 の範

for example water and methanol , ethanol , acetone , dioxane etc, it is desirable to add to tab size liquid , pulp stock slurry .

In addition, to add as emulsion of aqueous , it is possible also.

It can use natural pulp mainly, as pulp which is used for the execution of this invention , but making use of synthetic pulp , synthetic fiber other than the according to need natural pulp it is good.

It can use natural pulp profitably oxidation bleaching etc, and wood pulp of coniferous tree pulp , broadleaf tree pulp , coniferous tree broadleaf tree mixed pulp which administers those combination treatments with such as conventional bleaching and alkali extraction or alkali treatment and according to need hydrogen peroxide , oxygen of chlorine , hypochlorite , chlorine dioxide bleaching , in addition, it can use various ones such as kraft pulp , sulfite pulp , soda pulp .

To other than bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent which is added in order to obtain objective of this invention remarkably, is possible fact that various sizing , polymeric compound , additive are contained at time of paper slurry preparation in stock which is used for execution of this invention .

In stock which is used for execution of this invention profitably content it can increase organofluorine compound which is stated in epoxidization higher fatty acid amide , Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-109343 number which is stated in aliphatic acid metal salt or / and aliphatic acid , alkyl ketene dimer , alkenyl or alkyl succinic acid anhydride , Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-147211 number as the sizing which is obtained.

In stock which is used for execution of this invention profitably content, or it uses aliphatic acid metal salt and/or aliphatic acid , water soluble aluminum salt with embodiment which with aluminum chloride , aluminum sulfate , poly aluminum chloride or other water soluble aluminum salt becomes fixed in pulp as sizing which is obtained, does not use and it can list alkyl ketene dimer with embodiment which becomes fixed in pulp or alkyl ketene dimer and combination sizing etc of epoxidization higher fatty acid amide .

As aliphatic acid metal salt and/or aliphatic acid , carbon number thing 12 - 22 is desirable, addition quantity range of per dry weight 0.5~4.0 weight % of anti- pulp is desirable.

In addition, according to need as for addition quantity of water soluble aluminum salt which is added range of 1/20 - 4/1, especially range 1/10 - 1/1 is desirable with the solid

囲が好ましい。

また、アルキルケテンダイマーとしては、アルキル基の炭素数 8~30、好ましくは 12~18 のものがよい。

アルキルケテンダイマーは通常、その乳化物として市販されており、具体例としては、ディックハーキュレス(株)製のアコーペル 360XC などがある。

その添加量としてはアルキルケテンダイマー分として対パルプ乾燥重量当り 0.2~4.0 重量%の範囲が好ましい。

本発明の実施に用いられる原紙に紙料スラリー調製時に有利に含有せしめられる高分子化合物として陽イオン性湿潤紙力増強剤、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤があげられる。

陽イオン性湿潤紙力増強剤としては、ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン樹脂が好ましく、その添加量はパルプ乾燥重量に対して、0.05~4.0 重量%の範囲が、特に 0.15~1.5 重量%の範囲が好ましい。

その具体例としては、ディック・ハーキュレス(株)製のカイメン 557H、カイメン S-25、エピノックス P-130 などがある。

また、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤としては、特公昭 60-17103 号に記載もしくは例示のカチオン化澱粉、特願昭 62-49699 号に記載もしくは例示のカチオン性ポリビニルアルコール、特開昭 57-185432 号、特開昭 57-197539 号に記載もしくは例示のカチオン性ポリアクリルアミド、特公昭 62-23119 号、特公昭 62-31118 号に記載もしくは例示のアニオン性ポリアクリルアミド、特公昭 61-37613 号、特開昭 59-31949 号に記載もしくは例示の両性ポリアクリルアミド、特開昭 59-125731 号に記載もしくは例示の植物性ガラクトマンナンなどをあげることができる。

それらの添加量はパルプ乾燥重量に対して、0.05~8 重量%の範囲が、特に 0.15~4 重量%の範囲が好ましい。

また、本発明の実施に用いられる原紙中には、紙料スラリー調製時に各種の添加剤を含有せしめることができる。

weight basis vis-a-vis sizing .

In addition, those of carbon number 8~30, preferably 12~18 of alkyl group are good as alkyl ketene dimer .

alkyl ketene dimer usually is marketed as emulsion , are [akoooperu] 360 XC etc of Dick Hercules Ltd. make as embodiment .

As addition quantity range of anti- pulp per dry weight 0.2~4.0weight % is desirable as alkyl ketene dimer amount.

In stock which is used for execution of this invention at time of pulp stock slurry preparation profitably content it can increase cationic wet paper strengthener , cation , anionic or amphoteric paper strengthener as polymeric compound which is obtained.

As cationic wet paper strengthener , polyamine polyamide epichlorohydrin resin is desirable, as for addition quantity range of 0.05 -4.0 weight % , range of especially 0.15 - 1.5 weight % is desirable vis-a-vis pulp dried weight .

As embodiment , there is a Kaimen 557H, Kaimen S-25, Epinox P-130 etc of Dic-Hercules Chemicals Inc. (DB 69-067-6291) Ltd. make.

In addition, as cation , anionic or amphoteric paper strengthener , in Japan Examined Patent Publication Sho 60-17103 number in the cationized starch , Japan Patent Application Sho 62-49699 number of statement or illustration in cationic polyvinyl alcohol , Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-185432 number and the Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-197539 number of statement or illustration in cation polyacrylamide , Japan Examined Patent Publication Sho 62-23119 number and the Japan Examined Patent Publication Sho 62-31118 number of statement or illustration anionic poly acrylamide , Japan Examined Patent Publication Sho 61-37613 number of statement or illustration, It can list statement or vegetable galactomannan etc of illustration to amphoteric polyacrylamide , Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-125731 number of statement or illustration in Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-31949 number.

As for those addition quantity range of 0.05 - 8 weight % , range of especially 0.15 - 4 weight % is desirable vis-a-vis pulp dried weight .

In addition, it is possible in stock which is used for the execution of this invention to contain various additive at time of the pulp stock slurry preparation .

填料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、酸化チタンなど、pH 調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、着色顔料、着色染料として、特開昭 54-147033 号、特願昭 62-37555 号に記載もしくは例示のものなどを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

本発明の実施に用いられる原紙には、本発明における無機帯電防止剤、水溶性ポリマー及びビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジルスルホン酸系蛍光剤の他に各種の添加剤をスプレーあるいはタブサイズプレスによって含有せしめることができる。

ラテックス、エマルジョン類として、石油樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸エステル共重合体等のラテックス、顔料として、クレー、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタンなど、pH 調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、そのほか前記した着色顔料、着色染料などの添加剤を適宜組み合わせる含有せしめるのが有利である。

また、原紙の厚味に関しては特に制限はないが、紙を抄造後カレンダーにて、好ましくは特開昭 60-126397 号に記載の熱カレンダーにて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性のよいものが好ましく、その坪量は $40\text{g/m}^2 \sim 250\text{g/m}^2$ が好ましい。

本発明の実施に用いられる原紙被覆用の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線によって硬化する樹脂を用いることができる。

ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの 2 つ以上から成る共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度および熔融粘度指数(メルトインデックス)のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

また、原紙被覆用の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、オクチル酸ジルコニウ

As loading material , as pH adjustment agent such as clay , kaolin , calcium carbonate , barium sulfate , magnesium silicate , titanium dioxide , as coloring pigment , coloring dye such as caustic soda , sodium carbonate , as needed combining statement or those etc of illustration in Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-147033 number, and Japan Patent Application Sho 62-37555 number it is possible to contain.

In stock which is used for execution of this invention , to contain with spray or tab size press it is possible various additive to other than inorganic antistatic agent , water soluble polymer and bis (triazinylamino) stilbenzyl sulfonic acid type fluorescent agent in this invention .

As latex , emulsion , as petroleum resin emulsion , styrene -acrylic acid -acrylic acid ester copolymer , styrene -acrylic acid -butadiene copolymer , ethylene-vinyl acetate copolymer , styrene -maleic acid -acrylic acid ester copolymer or other latex , pigment , as pH adjustment agent such as clay , kaolin , talc , barium sulfate , titanium dioxide , as needed combining, in addition before coloring pigment , coloring dye or other additive which such as hydrochloric acid , phosphoric acid , citric acid , caustic soda , sodium carbonate , was inscribed it is profitable to contain.

In addition, in regard to thickness of stock there is no special restriction. paper with calendering after paper manufacture, imparting doing pressure with hot calendering which is stated in preferably Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-126397 number, it compresses and those where is equally surface smoothness is good are desirable, weight $40\text{g/m}^2 \sim 250\text{g/m}^2$ is desirable.

[polyolefin] resin and resin which is hardened with electron beam can be used as resin of stock coating which is used for execution of the this invention .

As polyolefin resin , with copolymer and these blend which consist of the homopolymer of low density polyethylene , high density polyethylene , polypropylene , polybutene , [polybutene] or other olefin or 2 or more of ethylene -propylene copolymer or other olefin , or mixing those to alone , you can use things such as various density and melt viscosity exponent (melt index) .

In addition, titanium dioxide , zinc oxide , talc , calcium carbonate or other white pigment , stearamide , arachidic acid amide or other fatty acid amide , zinc stearate , calcium stearate , aluminum stearate , magnesium stearate , zirconium octanoate , palmitic acid [natorimuu] , as needed combining pigment or dye , bis (t-butyl -benzoxazole) thiophene , bis

ム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩、テトラキス〔メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールなどの酸化防止剤、コバルトブルー、紺青、群青、セルリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、ビス(tert-ブチル-ベンゾオキサゾール)チオフェン、ビス(メチルベンゾオキサゾール)ナフタレンなどの蛍光増白剤、チヌビン 320、チヌビン 326、チヌビン 328(以上チバ・ガイギー社の商品名)などの紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

本発明により製造される写真用支持体は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延するいわゆる押出コーティング法によって製造され、その両面が樹脂により被覆される。

又電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーター等一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。

また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火災処理などの活性化処理を施すのが好ましい。

写真用支持体の乳剤側表面は、その用途に応じて光沢面、マット面、絹目面などを有し、裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火災処理などの活性化処理を施すことができる。

更に、活性化処理後、特開昭 61-84643 号に記載のような下引き処理をすることができる。

また、樹脂被覆紙の樹脂層の厚さとしては特に制限はないが、一般に 5 ミクロン~50 ミクロン程度の厚さに押し出しコーティングしたものが有利である。

本発明における写真用支持体には帯電防止、カール防止等のために、各種のバックコート層を塗設することができる。

また、バックコート層には、特公昭 52-18020 号、特公昭 57-9059 号、特公昭 57-53940 号、特公昭 58-56859 号、特開昭 59-214849 号、特開昭 58-184144 号等に記載もしくは例示の無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜

(methyl benzoxazole) naphthalene or other fluorescent whitener, Tinuvin 320, Tinuvin 326, Tinuvin 328 (tradename of or more Ciba-Geigy Corp.) or other ultraviolet absorber or other various additive of pigment or dye, cobalt violet, fast violet, manganese violet or other magenta of calcium palmitate, sodium laurate or other aliphatic acid metal salt, tetrakis {methylene -3 (3 and 5 -di-t-butyl -4-hydroxyphenyl) propionate} methane, 2, 6-di-t-butyl -4-ethyl phenol or other antioxidant, cobalt blue, iron blue, ultramarine blue, cerulean blue, phthalocyanine blue or other blue, it is desirable in resin of stock coating to add.

photography support which is produced by this invention on stock which travels in case of polyolefin resin, casting is done, is produced resin which the heating and melting is done with so-called extrusion coating method which both surfaces sheath is done by the resin.

In addition in case of resin which is hardened with electron beam, the gravure coater, blade coater etc application after doing resin, it irradiates electron beam with coater which is used generally, hardens resin and the sheath does.

In addition, resin sheath before doing, it is desirable in the stock to administer corona treatment, fire treatment or other activation to stock.

emulsion side surface of photography support has glossy surface, matte surface, silk screen surface etc according to application, the rear surface usually with nonglossy surface, can administer corona treatment, flame treatment or other activation to also the surface or according to need both front and back sides.

Furthermore, after activation, kind of subbing process which is stated in the Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-84643 number is possible.

In addition, as thickness of resin layer of resin-coated paper there is no special restriction. Generally those which extrusion coating are done are profitable in thickness of 5 micron ~50micron extent.

Because of antistatic, curl prevention or other, various back coat layer coating is possible to photography support in this invention.

In addition, as needed combining statement or inorganic antistatic agent, organic antistatic agent, hydrophilic binder, latex, curing agent, pigment, surfactant etc of illustration in Japan Examined Patent Publication Sho 52-18020 number, Japan Examined Patent Publication Sho 57-9059 number, Japan Examined Patent Publication Sho 57-53940

組み合わせて含有せしめることができる。

本発明における写真用支持体は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用、銀塩拡散転写法ネガ及びポジ用、印刷材料用等各種の用途に用いることができる。

例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤層を設けることができる。

ハロゲン化銀写真乳剤層にカラーカップラーを含有せしめて、多層ハロゲン化銀構成層を設けることができる。

また、物理現像核を含有せしめて、銀塩拡散転写受像層を設けることができる。

それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物などの親水性高分子物質を用いることができる。

また、上記の写真構成層には各種の添加剤を含有せしめることができる。

例えば、増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素など、化学増感剤として、水溶性金化合物、イオウ化合物など、カブリ防止剤もしくは安定剤として、ヒドロキシ-トリアゾロピリミジン化合物、メルカプト-複素環化合物など、硬膜剤として、ホルマリン、ビニルスルホン化合物、アジリジン化合物など、塗布助剤として、ベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩など、汚染防止剤として、ジアルキルハイドロキノ化合物など、そのほか蛍光増白剤、鮮鋭度向上色素、帯電防止剤、pH 調節剤、カブラセ剤、更にハロゲン化銀の生成・分解時に水溶性イリジウム、水溶性ロジウム化合物などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真材料は、その写真材料に合わせて「写真感光材料と取扱法」(共立出版、宮本五郎著、写真技術講座 2)に記載されているような露光、現像、停止、定着、漂白、安定などなどの処理が行われるが、特に発色現像後一浴漂白定着処理を行う多層ハロゲ

number, Japan Examined Patent Publication Sho 58-56859 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-214849 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-184144 number etc is possible fact that it contains to back coat layer .

Various photograph-constituting layers being done coating , for color photographic printing paper , for black-and-white photographic printing paper and for photocomposition printing paper , for copy printing paper , for inverting photographic material , the silver salt diffusive transfer method negative and for positive and one for printing material etc you can use the photography support in this invention , for various application .

It is possible to provide for example silver chloride , silver bromide , silver chlorobromide , silver iodobromide , silver chloriodobromide emulsion layer .

Containing color coupler in silver halide photographic emulsion layer , it is possible to provide the multilayer silver halide constituent layer .

In addition, containing physically developed nucleus , it is possible to provide the silver salt diffusive transfer image-receiving layer .

As binder of those photograph-constituting layers , sulfuric acid esterification compound or other hydrophilic polymer substance of polyvinyl pyrrolidone , polyvinyl alcohol , polysaccharide can be used for other than conventional gelatin .

In addition, is possible fact that various additive are contained to above-mentioned photograph-constituting layers .

As for example sensitizing dye , as chemical sensitizer such as cyanine dye , merocyanine dye , as antifoggant or stabilizer such as water solubility gold compound , sulfur compound , as film hardener such as hydroxy -triazolo pyrimidine compound , mercapto -heterocyclic compound , as coating aid such as formalin , vinyl sulfonation compound , aziridine compound , as soiling prevention agent such as benzenesulfonic acid salt , sulfosuccinic acid ester salt , dialkyl hydroquinone compound etc , In addition fluorescent whitener , sharpness improvement dye , antistatic agent , pH adjustment agent , turnip and others * agent , furthermore as needed combining formation & water solubility iridium , water soluble rhodium compound etc of the silver halide when disassembling, it is possible to contain.

As for silver halide photographic material which relates to this invention , adjusting to photographic material , exposure , development , stop , fixation and kind of bleaching , stable which are stated in "photographic photosensitive material and handling method" (Kyoritsu Publishing , Miyamoto Goro work , photograph technology chaired laboratory 2) * or other

ン化銀カラー写真材料は、CD-III、CD-IV(以上2種の化合物はコダツク社の商品名)、ドロキシクロム(メイアンドベーカー社商品名)などいかなる主薬のカラー現像液でも処理することができる。

かかる主薬を含む現像液にベンジルアルコール、タリウム塩、フェニドンなどの塩増促進剤を含有させてもよい。

また、ベンジルアルコールを実質的に含まない現像液で処理することもできる。

また、有用な一浴漂白定着液はアミノポリカルボン酸の金属塩(例えば、エチレンジアミン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸などの第2鉄錯塩など)溶液であり、定着剤としては、チオ硫酸ソーダ、チオ硫酸アンモニウムなどが有用である。

かかる一浴漂白定着液には種々の添加剤を含有させることができる。

例えば、脱銀促進剤(例えば、米国特許第3,512,979号に記載のメルカプトカルボン酸、ベルギー特許第682,426号に記載のメルカプト-複素環化合物など)、汚染防止剤、pH調節ないしはpH緩衝剤、硬膜剤(例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、カリ明ばんなど)、界面活性剤など種々の化合物を組み合わせる含有させることができる。

また、かかる一浴漂白定着液は種々のpHで使用され得るが、有用なpH領域はpH6.0~8.0である。

次に本発明をさらに具体的に説明するため、実施例を述べる。

[実施例1]

広葉樹漂白クラフトパルプ50重量部と針葉樹サルファイトパルプ50重量部の混合紙料をカナディアン・スタンダード・フリーネス310mlに叩解し、下記の内添配合で170g/m²の紙を抄造した。

(配合中の数値は重量部を示す。)

treatment is done, but CD -III, CD -IV (As for compound of or more 2 kinds tradename of [kodatsuku] corporation), itcan treat multilayer silver halide color photographic material which treats after especially color development monobath bleaching and fixing ,with color development liquid of what main agent such as [dorokishikuromu] ([meiandobeekaa] corporation tradename).

It is possible to developer which includes this main agent to contain the benzyl alcohol , thallium salt , phenidone or other salt increase promoter .

In addition, it is possible also to treat with developer which doesnot include benzyl alcohol substantially.

In addition, useful monobath bleach-fixing solution with metal salt (Such as for example ethylenediamine tetraacetic acid , propylene diamine tetraacetic acid or other ferric complex salt) solution of amino polycarboxylic acid , sodium thiosulfate , ammonium thiosulfate etc is useful as fixing agent .

various additive can be contained in this monobath bleach-fixing solution .

for example desilvering promoter (Is stated in mercapto carboxylic acid , Belgian Patent No. 682, 426 number which is stated in for example U.S. Patent 3, 512, 979 number suchas mercapto -heterocyclic compound which), soiling prevention agent , pH adjustment or it can contain pH buffer , film hardener (Such as for example magnesium sulfate , aluminum sulfate , potassium alum), combining various compound such as surfactant .

In addition, this monobath bleach-fixing solution can be used with various pH , but useful pH region is pH 6.0~8.0.

In order furthermore to explain this invention next concretely, Working Example is expressed.

{Working Example 1 }

blend paper of broadleaf tree bleaching kraft pulp 50parts by weight and coniferous tree sulfite pulp 50parts by weight beating was done in Canadian *standard *freeness 310ml ,paper of 170 g/m² paper manufacture was done withbelow-mentioned internal addition combination.

(numerical value which is in midst of combining shows parts by weight .)

パルプ			100
pulp			100

青色染料			0.00005
blue dye			0.00005
(第1表記載の蛍光剤)			0.15)
<seq>fluorescent agent which is stated in Table 1			0.15)
ポリアクリルアミド; 星光化学(株)製			スターガムA 3.0
polyacrylamide ; star photochemistry Ltd. make			star gum A3.0
AlCl ₃ 苛性ソーダーで紙料 pH を 6.0 に調製			0.7
With AlCl ₃ caustic soda * pulp stock pH in 6.0 manufacturing			0.7
アルキルケテンダイマー乳化物 (ケテンダイマー分として)			0.4
alkyl ketene dimer emulsion (ketene dimer amount doing)			0.4
ポリアミンポリアミドエピクロルヒ	ド	リ	樹脂 0.4
[poriaminporiamidoepikuroruhi]	[do]	jp9	resin 0.4

の紙に、下記の配合の含浸液を 30g/m² 含浸させ、110 deg C の熱風恒温乾燥機で乾燥した。

In paper , 30 g/m² impregnating impregnation solution of below-mentioned combination, it dried with hot air constant temperature dryer of 110 deg C.

(配合中の数量は重量部を示す。)				
(numerical amount which is in midst of combining shows parts by weight .)				
(第1表記載の水溶性ポリマー)				4.0)
<seq>water soluble polymer which is stated in Table 1				4.0)
(第1表記載の蛍光剤ポリマー)				0.05)
<seq>fluorescent agent polymer which is stated in Table 1				0.05)
青色染料				0.002
blue dye				0.002
(第1表記載の無機帯電防止剤)	第1表記載の量)			
<seq>inorganic antistatic agent which is stated in Table 1	Quantity which is stated in Table 1)			
水を加えて				100

Water adding					100
--------------	--	--	--	--	-----

ダー処理した後、その両面をコロナ放電処理した。

次にその裏面に高密度ポリエチレン(密度 0.96g/cm³、MI5)と低密度ポリエチレン(密度 0.92g/cm³、MI5)の 1:1 混合物を樹脂温 330 deg C で溶融押し塗布機を用いて 30 μ の厚さにコーティングした。

次いで表面にアナターゼ型酸化チタン 10%を含有する低密度ポリエチレン(顔料添加前のポリエチレンは密度 0.92g/cm³、MI5)と高密度ポリエチレン(顔料添加前のポリエチレンは密度 0.96g/cm³、MI5)の 7:3 から成る樹脂組成物を樹脂温 330 deg C で 30 μ の厚さにコーティングした。

次いで酸化チタンを含有するポリエチレンの表面にコロナ放電処理した後、支持体に隣接して順にイエロー発色カプラーを含む青感ハロゲン化銀乳剤層、中間層、マゼンダ発色カプラーを含む緑感ハロゲン化銀乳剤層、紫外線吸収層、シアン発色カプラーを含む赤感ハロゲン化銀乳剤層および保護層を塗設し、カラー印画紙を得た。

このカラー印画紙を連続自動現像機(FC 製作所製、カラーロールプロセッサ)によって現像処理する。

設定処理時間は次のとおりである。

発色現像(33 deg C、3 分 30 秒)→漂白定着(1 分 30 秒)→水洗(3 分)

また、各処理の組成は次のとおりである。

[daa] after treating, both surfaces corona treatment was done.

In rear surface high density polyethylene (density 0.96g/cm³, MI5) with melt extrusion it did 1: 1 blend of the low density polyethylene (density 0.92g/cm³, MI5) next with resin temperature 330deg C and coating it did in thickness of 30μ making use of coater .

low density polyethylene which next contains anatase titanium dioxide 10% in surface (As for polyethylene before pigment addition density 0.92g/cm³, MI5) with resin composition which consists 7: of 3 of high density polyethylene (As for polyethylene before pigment addition density 0.96g/cm³, MI5) with resin temperature 330deg C coating wasdone in thickness of 30μ.

Next, corona treatment after doing, being adjacent to carrier in surface of polyethylene which contains titanium dioxide edge impression silver halide emulsion layer , ultraviolet light-absorbing layerwhich includes blue sensitive silver halide emulsion layer , intermediate layer , magenta coloration coupler which includes yellow coloration coupler in order, coating it did red sensitive silver halide emulsion layer and protective layer which include cyanide coloration coupler , acquired color printing paper .

this color printing paper development is done with continual automated developing machine (FC factory make, color roll processor) .

setting process time is as follows.

color development (33 deg C, 3 min 30second) *bleaching and fixing (1 min 30second) *water wash (3 min)

In addition, composition of each treatment is as follows.

発色現像液				
coloration developer				
炭酸ナトリウム(1水塩)				46.0g
sodium carbonate (monohydrate)				46.0 g
無水亜硫酸ナトリウム				2.0g
anhydrous sodium sulfite				2.0 g
臭カリウム				0.5g

odor potassium				0.5 g
CD-III				4.5g
CD - III				4.5 g
ヘキサメタリン酸ナトリウム				0.5g
hexametaphosphoric acid [natoriu]				0.5 g
硫酸ヒドロキシルアミン				2.0g
hydroxylamine sulfate				2.0 g
蛍光増白剤				0.5g
fluorescent whitener				0.5 g
ベンジルアルコール				8 cc
benzyl alcohol				8 cc
ジエチレングリコー	ル			7 cc
diethylene glycol	jp11			7 cc

.script-l.に調整する。

You adjust the.script-l..

漂白定着液				
bleach-fixing solution				
エチレンジアミン四酢酸の第2鉄錯塩				56g
ferric complex salt of ethylenediamine tetraacetic acid				56 g
エチレンジアミン四酢酸の2ナトリウム塩				2g
disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid				2 g
チオ硫酸アンモニウム塩				60g
ammonium thiosulfate salt				60 g
無水亜硫酸ナトリウム				20g
anhydrous sodium sulfite				20 g
酸性亜硫酸ナトリウム				5g

acidic sodium sulfite				5 g
リン酸2ナトリウム				12g
disodium phosphate				12 g
水で全量を1に調整する。				
total amount is adjusted 1 <GAIID=2038> with water.				

印画紙端部の裁断面のエッジ汚れを視覚で判定した。

edge soiling of cut surface of printing paper end was decided with the visual sense .

得られた結果を第 1 表に示す。

Result which it acquires is shown in Table 1 .

第 1 表

		タブサイズ配合			内添の蛍光剤(注4)	エッジ汚れ(注5)
試料No.		無機帯電防止剤	水溶性ポリマー	蛍光剤(注4)		
↑ 本 発 明 外 ↓	イ	なし	カルボキシル変性PVA(注1)	〔Ⅲ〕	なし	1
	ロ	塩化カルシウム(4重量部)	なし	同上	なし	2
	ハ	同上	カルボキシル変性PVA	なし	なし	4
	ニ	同上	同上	〔Ⅻ〕	なし	4
	ホ	同上	同上	〔ⅩⅢ〕	なし	4
	ヘ	同上	同上	〔ⅩⅣ〕	なし	5
↑ 本 発 明 ↓	ト	同上	同上	〔Ⅲ〕	なし	8
	チ	同上	同上	同上	有り〔Ⅴ〕	10
	リ	同上	無変性PVA(注2)	同上	なし	8
	ヌ	同上	酸化澱粉(注3)	同上	なし	7
	ル	塩化バリウム(4重量部)	カルボキシル変性PVA	同上	なし	9
	オ	塩化ナトリウム(7重量部)	同上	同上	なし	8

(注1) カルボキシル変性 PVA;カルボキシル変性ポリビニルアルコール、クラレ(株)製、PVA-KL-118K

(Note 1) carboxyl modification PVA ;carboxyl-modified polyvinyl alcohol , Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make, PVA -KL-118K

(注2) 無変性 PVA;無変性ポリビニルアルコール、クラレ(株)製、PVA-117

(Note 2) unmodified PVA ;unmodified polyvinyl alcohol , Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make, PVA -117

(注3) 酸化澱粉、日本食品加工(株)製、MS-#3400

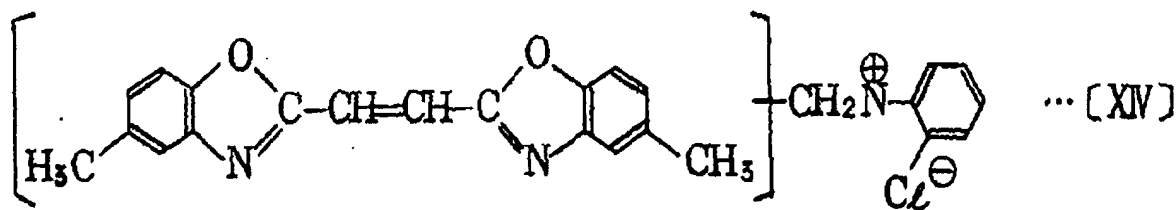
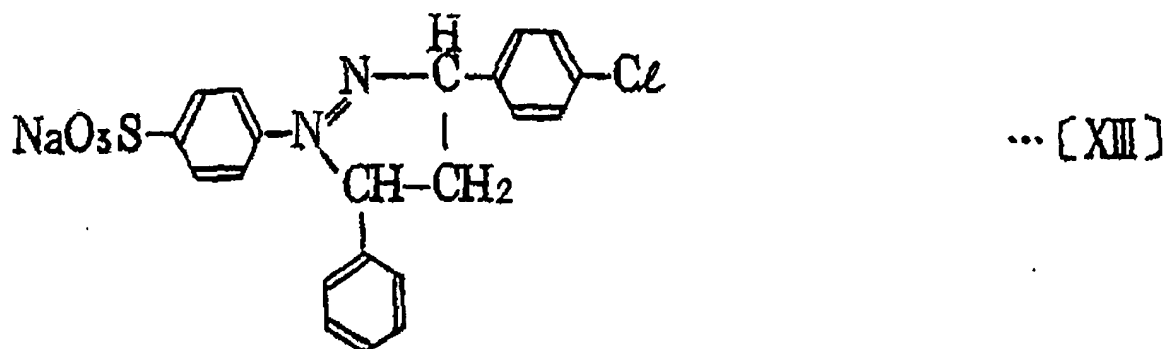
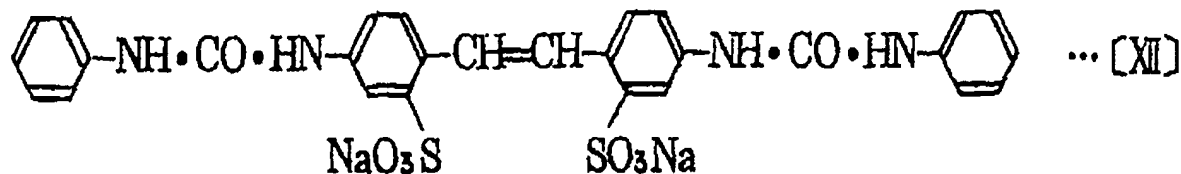
(Note 3) oxidized starch , Nihon Shokuhin Kako Co. Ltd. (DB 69-056-8654) Ltd. make, MS -#3400

(注4) 蛍光剤の番号は明細書の本文中に記載の番号と同じである。

number of (Note 4) fluorescent agent is same as number which is stated in main text of specification .

また、比較用の蛍光剤〔Ⅻ〕~〔ⅩⅣ〕は下式で示されるものである。

In addition, fluorescent agent for comparison {Ⅻ} - {ⅩⅣ} is something which is shown with formula below .



(注 5) エッジ汚れは点数で表示してあり、10 点 (エッジ汚れはほとんどない)、5 点 (エッジ汚れあり)、1 点 (非常にエッジ汚れ多い) を表わし、点数の多い程エッジ汚れが少ないことを表わす。

第 1 表から明らかな如く、無機帯電防止剤、水溶性ポリマー及びビス(トリアジニルアミノ)スチルベジスルホン酸系蛍光剤を原紙に含む本発明による試料(No. ト〜オ)は、無機帯電防止剤を含まない場合(No. イ)、水溶性ポリマーを含まない場合(No. ロ)、蛍光剤を含まない場合(No. ハ)並びにビス(トリアジニルアミノ)スチルベジスルホン酸系以外の蛍光剤を添加した場合(No. ニ〜ヘ)の本発明外の試料に比し、印画紙端部のエッジ汚れが大きく改善されることがわかる。

更に、本発明の効果は紙料スラリーに本発明における蛍光剤を内添した原紙を用いた場合には、顕著であることがわかる。

[実施例 2]

[実施例 3]

(Note 5) edge soiling is indicated with points, 10 -point (For most part there is not edge soiling.), 5 points (edge it becomes dirty), displays 1 point (edge it becomes dirty in unusual and is many.), displays fact that extent edge soiling where points is many is little.

As though it is clear from Table 1, when inorganic antistatic agent is not included, when (No.jp1), water soluble polymer is not included, when (No.jp2), fluorescent agent is not included, when (No.jp3) and fluorescent agent other than bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid system is added, it compares specimen (No.jp7 ~ [o]), to specimen outside this invention of the (No. [ni] - jp6) with this invention which includes inorganic antistatic agent, water soluble polymer and bis (triazinylamino) stilbene disulfonic acid fluorescent agent in stock, It understands that edge soiling of printing paper end is improved largely.

Furthermore, as for effect of this invention when stock which fluorescent agent in this invention in pulp stock slurry internal addition is done is used, it understands that it is remarkable.

{ Working Example 2 }

{ Working Example 3 }